

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-239019

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和61年(1986)10月24日

D 01 F 9/12  
C 01 B 31/04

1 0 2

6791-4L  
6750-4G

審査請求 有 発明の数 8 (全9頁)

⑰ 発明の名称 炭素フィラメントの製造法及びその方法で得た炭素フィラメント

⑱ 特 願 昭61-85221

⑲ 出 願 昭61(1986)4月15日

優先権主張 ⑳ 1985年4月15日㉑ 米国(US)㉒ 723123

㉓ 発 明 者 ジョン ウイルヘルム オランダ国 3723 ジー・ジェイ ヒルソーベン ジェジク  
グース スラン 100

㉔ 発 明 者 ジョン ウォルター アメリカ合衆国ミシガン州 48640 ミドランド イスタ  
リノースキー テス ドライブ ウッドランド 2455

㉕ 出 願 人 ザ ダウ ケミカル アメリカ合衆国ミシガン州 48640 ミドランド アボツ  
カンパニー ト ロード ダウ センター 2030

㉖ 代 理 人 弁理士 齊藤 武彦 外1名

## 明 細 書

## 1. [ 発 明 の 名 称 ]

炭素フィラメントの製造法及びその方法で得た炭素フ  
ィラメント

## 2. [ 特 許 請 求 の 範 囲 ]

1. 実質上完全に還元した単結晶金属粒子を有する熱安定性のある支持体を支持体上に所望寸法の炭素フィラメントが形成されるに十分な時間約250℃から約700℃乃至約800℃の温度において炭素含有ガスにさらす工程、ここで温度上限はフィラメント状炭素の核形成に先立つて形成される金属カーバイドの安定性に依存し、該フィラメントは結晶質黒鉛焼造とフィラメントの軸に沿った黒鉛層の魚骨様配列によつて定められるモルフオロジーによつて特徴づけられるものである；及び次いで支持体及び／又は金属粒子から炭素フィラメントを分離する工程からなること

を特徴とする炭素フィラメントの製造法。

2. 不安定な金属カーバイドを形成しうる支持体表面上の単結晶金属粒子を用いる工程を含む特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 該金属粒子が強磁性でありそして支持体上でフィラメントを形成させるために用いられる特許請求の範囲第1項に記載の方法。

4. 強磁性粒子が鉄、コバルト、ニッケル及びこれらの合金から選択される特許請求の範囲第3項に記載の方法。

5. 金属粒子が少なくとも約5ナノメートル(nm)の粒子サイズを有する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

6. 金属粒子が少なくとも約10ナノメートル(nm)の粒子サイズを有する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

7. 金属粒子のサイズが炭素フィラメントの所望の直径を制御するために調節しうる特許請求の範囲第5項又は第6

項に記載の方法。

8. 支持体表面への金属粒子の付着量が支持体表面の単位面積当りの炭素フィラメントの所望の数を制御するために調節される特許請求の範囲第1項に記載の方法。

9. 該磁性粒子が炭素フィラメントの端部に位置し且つ該フィラメントと粒子を電界及び/又は磁界に供する特許請求の範囲第3項に記載の方法。

10. 炭素フィラメントの長さ方向への成長が完了した後、それらを該長さ方向に繊維が最早成長しない温度である約900℃から約1100℃の範囲の温度にて制御された量の炭素含有ガスに供する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

11. 炭素フィラメントを炭素含有ガスの非存在下に約1100℃から約1800℃の温度に供し炭素フィラメント中の結晶の再配向を行なう特許請求の範囲第1項又は第10項に

載の炭素フィラメントを熔融ポリマー、モノマー又はそれらの混合物で含浸し、次いでそれを重合する強化ポリマーの製造法。

17. 熔融ポリマー又は未重合のモノマー又はそれらの混合物で含浸後に、特許請求の範囲第1項、第10項又は第11項に記載の炭素フィラメントを該溶融体中に分散させそして得られた懸濁物を剪断力にける強化ポリマーの製造法。

18. フィラメント端部に強磁性体をもつ特許請求の範囲第9項に記載の炭素フィラメントを熔融ポリマー又はモノマー、又はそれらの混合物中に分散させ、次いでこの懸濁物を固化の間付与された外部電界及び/又は磁界にける強化ポリマーの製造法。

19. 特許請求の範囲第16項、第17項又は第18項に記載の方法で製造した強化ポリマー。

20. 特許請求の範囲第1項に記載のフィラメントの形成の

記載の方法。

12. 平行な炭素フィラメントの束を金属粒子で覆われた支持体上で成長させる特許請求の範囲第1項に記載の方法。

13. 該支持体が非金属物質、金属、パルクカーバイドを形成しない金属合金、金属酸化物、金属カーバイド、金属窒化物及び炭素から選ばれる特許請求の範囲第1項に記載の方法。

14. 該非金属物質がシリカ、アルミナ及び他の不活性支持物質、但し該物質は望ましい金属粒子-支持体相互作用を示し支持体金属粒子からの金属フィラメントの形成を促進させることを条件とする、から選ばれる特許請求の範囲第13項に記載の方法。

15. 特許請求の範囲第1項、第9項、第10項又は第11項記載の方法で製造した炭素フィラメント。

16. 特許請求の範囲第1項、第10項又は第11項に記載

後に、炭素含有ガス混合物の雰囲気を維持しながら温度を約900℃より高く昇温しフィラメント上での炭素析出物の成長を促し密にして均一な炭素ブロックを形成させる電極の製造法。

21. 特許請求の範囲第20項記載の方法によつて得た炭素電極。

### 3. [ 発 明 の 詳 細 な 説 明 ]

本発明は結晶質黒鉛構造を有し且つフィラメント軸方向に魚骨様配列をした黒鉛層によつて特徴づけられるモルフォロジー（形態特性）を有する炭素フィラメントの製造法に関する。

炭素繊維は通常5～15マイクロメートルの直径を持つ当業者に公知の炭素の形態である。炭素繊維は柔軟性があり、軽量で、熱安定性を有し、かなりの程度化学的に不活性であり、すぐれた熱及び電気伝導体である。かかる炭素

繊維は、たとえばレーヨン又はポリアクリロニトリル等の有機重合体の糸を炭化して多くのフィブリルからできた繊維をつくることによつて製造される。炭素繊維を特徴づける最も重要なパラメーターは好ましい配向即ち炭素又は黒鉛の微細結晶が繊維軸と平行に配向する程度である。熱及び電気伝導性に固有引張強度やヤング率と同様好ましい配向が増加するにつれて増加する。

炭素繊維は、2つのカテゴリー、即ち約140 GPa以下のヤング率を持つ低モジュラス繊維と約170 GPa以上のヤング率を持ち極めて高い引張強度を持つ高性能繊維に分けられる。

高性能炭素繊維がポリアクリロニトリル繊維等の重合体繊維を炭化し次いで不活性気体雰囲気中で高温に供して製造されることも知られている。上の繊維に所望の高い機械的強度を付与するためには極めて高い再結晶化温度で引張

繊維を上記第一の壁上に形成させる。

#### (発明の要約)

本発明により、実質上完全に還元した単結晶性金属粒子を析出させた適宜の熱安定性支持体を炭素含有ガス混合物にさらすことによつて高性能炭素フィラメント(たとえば重合体繊維からつくつた炭素繊維とは反対のカーボナイトの単一ストランド)が得られることが判明した。

金属粒子の直径は約5ナノメートル(nm)より大きく、好ましくは約10 nm よりも大きい。支持体と金属粒子は約250℃から約700℃乃至800℃の温度にさらされる。700℃乃至800℃という上の温度範囲は触媒の性質や炭素同伴ガス等の実験条件に依存する。

本発明の炭素フィラメントは特有の結晶質グラフアイト構造とフィラメント軸に沿つた魚骨様配列をした黒鉛層によつて特徴づけられるモルフォロジーを有することを特徴とする。炭素含有ガスは一酸化炭素と水素、メタン又は他

リストレスをかける必要がある。一部は付与した機械的力の結果として、繊維中の黒鉛層の面が繊維軸と平行になる。

現在までに知られた方法による炭素繊維の製造に必要とされる工程は明らかに極めて高価である。その結果、今日までのところ必要とする繊維量が比較的少なく且つ最終製品の価格が重大性を持たない用途にしか炭素繊維は用いられなかった。大規模な工業的な利用によつて、大量の炭素繊維を製造する費用が依然障害となつている。

ごく最近の開発として炭化水素ガスの熱分解によつて黒鉛繊維を高収率に得る方法が米国特許第4,391,787号(ジー、テイ、テイブレット)に開示されている。この方法では、ガス状のメタン等を薄い水素透過性壁の一側上で酸化クロムフィルムと接触させると共にその間同時に該透過性壁の反対側に水素を溶かし、そしてこの壁とガスを925℃〜1075℃に加熱して炭素含有ガスから黒鉛繊維の炭化水素、又はそれらの混合物等の適宜のいずれかのガスでありうる。

より具体的には、本発明は、実質上完全に還元した単結晶金属粒子を有する熱安定性のある支持体を支持体上に所望寸法の炭素フィラメントが形成されるに十分な時間約250℃から約700℃乃至800℃の温度にて炭素含有ガスにさらし、ここで温度上限(約700℃乃至800℃)はフィラメント状炭素の核形成に先立つて形成される金属カーバイドの安定性に依存し、該フィラメントは結晶質黒鉛構造を有し且つフィラメント軸方向に魚骨様配列をした黒鉛によつて特徴づけられるモルフォロジーを有する、次いで支持体及び/又は金属粒子から炭素フィラメントを分離する工程からなる炭素フィラメントの製造法に在る。

#### (発明の具体的開示)

本発明方法で用いる金属粒子は炭素に対して適度の親和

性を有する必要がある。これは炭素フィラメント成長速度が金属粒子を通して炭素が移動する速度に等しいため、金属粒子が炭素を運ぶ適度の能力を有する必要があることを意味している。この点で、白金、パラジウム粒子は使用しうる。しかし炭素に対する親和性の低い銅等は適していない。好ましく用いられる金属粒子は不定性な金属カーバイドを形成しうるものである。特に金属粒子として鉄、コバルト又はニッケル又はこれら金属の合金を用いた時に好ましい結果が得られる。

フィラメントの成長に適する金属粒子の最小直径は約 5 nm である。それより小さい粒子を用いると十分な炭素フィラメントの成長が生起しないことが判つた。金属粒子の好ましい最小直径は約 10 nm である。10 nm 以上の直径を持つ金属粒子がフィラメント成長に特に好ましい。

十分に還元されていない金属粒子は熱安定性支持体と酸

金属カーバイド生成後又は炭素が金属中に溶解後、金属と基材の界面で炭素の核形成が進む。次いで炭素フィラメント中に黒鉛核が成長する。強磁性金属では、金属粒子が炭素含有ガスにさらされると磁化が最小値を通る。この磁化の変化は金属と炭素含有ガスとの反応による金属カーバイドの生成後の黒鉛の核形成によるものと解しうる。

バルクカーバイドを生成すべく反応できない金属では黒鉛の核形成が金属に溶けた炭素原子から進行する。バルクカーバイドを生成すべく反応することができない金属に溶けうる炭素の量は比較的少ないので基体との界面での黒鉛の核形成は一般によりゆっくりと進行する。

金属粒子からの黒鉛層の成長が炭素フィラメントの形成をもたらす。黒鉛層は金属もしくは多分金属カーバイドと支持体の界面での結晶成長によつて形成されるものと考えられる。黒鉛結晶と金属粒子間の相互作用により成長する

化的に接触して炭素フィラメントの成長を抑制するので金属粒子は実質上十分に還元されていることが重要である。

また、金属粒子は結晶粒界を有しないもの、つまり異なる結晶配向を持つ結晶の境界面を持たないものである。

いかなる限定をも意味するものでないが、炭素フィラメントの成長機構は次のとおりと考えられる。炭素含有ガスが分解して炭素を生じ金属粒子の金属-ガス界面に吸収される。次に、金属粒子の表面にとりこまれた炭素原子が金属中に移動し、金属と反応して金属カーバイドを生成するか又は金属中に溶解する。

強磁性金属では、カーバイドの生成を磁化を測定して確認しうる。ニッケル、鉄及びコバルトカーバイドの飽和磁化は零か又はそれらの純金属よりかなり低いため、金属粒子を炭素含有ガスにさらして磁化が低下すれば炭素が反応して金属カーバイドの生成したことが判る。

炭素フィラメントの直径は金属粒子の直径とほぼ等しい値を維持する。金属-炭素界面での黒鉛層の成長は金属粒子を通る炭素の移動速度で決まる。それ故、金属-黒鉛界面での黒鉛の成長は金属-ガス界面に近い部位(サイト)でより速く、逆に金属-黒鉛界面での黒鉛の成長は金属-ガス界面からはなれた部位ではより遅い。それ故、金属粒子を通る炭素の移動速度の違いが金属-黒鉛界面での黒鉛の異なる成長速度をもたらし、魚骨様構造を生ずる。

別の云い方をすれば、金属粒子が界面で順次生成する黒鉛層によつて押し上げられる。しかし炭素原子が移動する速度は界面の部位がかわればかわる。これは金属粒子を通る炭素原子の移動速度が炭素フィラメントの成長速度を決定するという事実による。金属-ガス界面の異なる部位から金属-炭素界面へ移動する炭素原子の移動距離は異なるので、金属-炭素界面に達する炭素原子の単位時間当りの

数はその相対位置によつて異なる。その結果、移層グラフアイト層が形成されて所望の魚骨様構造をもたらす。

支持体単位面積当りの成長する炭素フィラメントの数は支持体表面の単位面積当りの金属粒子の数を変えることで変化させうる。支持体表面の単位面積当りの金属粒子数が少ないと支持体上に低密度の炭素フィラメントが生成し、支持体の表面の単位面積当りの金属粒子の数が多いと密な炭素フィラメント網目構造(ネットワーク)が生成する。

金属粒子の大きさは、たとえば金属粒子を高温で焼結することによつて制御しうる。それ故、金属粒子の大きさを制御することによつて炭素フィラメントの直径を制御できる。金属粒子の粒径分布は、生成するフィラメントが対応して均一な直径分布を示すよう狭い範囲にあることが好ましい。

本発明方法で用いられる支持された金属粒子は原則とし

ことが重要である。支持体の単位面積当りの金属粒子の密度が高すぎると生ずる炭素フィラメントは単位面積当りの金属粒子の密度が低い場合に比し長さが短くなる。従つて、支持体上でのフィラメント成長の長さは支持体上での金属粒子の分散密度を適切に調節することによつて制御しうる。

本発明における金属粒子-支持体系の一つの好ましい製法は、たとえばアルミナ製の、非金属支持体上に、たとえばニッケル等の、金属を蒸着し、次に非酸化雰囲気中で支持体を(支持体に固着した金属粒子と共に)熱処理する方法である。別の好ましい方法は公知の析出-沈澱法とその後の適宜の還元処理であり、それにより所望粒径の金属粒子をうる。溶液析出、電気析出、コロイド性-金属析出等の公知の金属粒子-支持体製造法も用いうる。

特に好ましい技術は、所望金属のガス状カルボニル(単

て支持された金属触媒の製造法として公知の方法を用いて製造しうる。また支持物質が支持された金属粒子からの炭素フィラメントの形成を促進するに望ましい金属粒子-支持体相互作用を示す限りにおいて、たとえばシリカ、アルミナ等の触媒におけると同じキャリア物質や他の不活性支持物質を用いうる。

しかし、金属粒子-支持体系はある要件を満たす必要がある。特に粒子の直径と分布を制御するこれら因子は考慮されるべきである。実質上均一な直径の金属粒子を生成する方法と支持体のみが本発明の目的に適しているといえる。もちろん、用途によつては粒子径をかえて幾分不均一な直径分布を持つフィラメントをつくることもできることも明らかである。

本発明方法での使用に適する金属粒子-支持体系の製造においては、十分に還元した金属粒子で高負荷を達成する

一又は混合物)の分解又は熱分解しうるガス状金属-有機化合物の分解である。この方法は流動床反応器で支持体を用いて行なうと、同一反応器内で支持された金属-粒子系が生成し且つ炭素フィラメントが形成、成長するという特有の効果を示す。

本発明の方法では正しい温度と圧力及び異なる反応体の組成及び生成物組成によつて定まる熱力学的条件がフィラメントの成長プロセスに大きな役割をはたす。特に温度の選択は約250℃から約700℃乃至800℃が好ましく、生成する対応金属カーバイドが依然安定な温度より高くない必要がある。

炭素の析出体形成の現象は広く検討され文献に述べられている。フィラメント状物も含め種々の形態の炭素析出物が Baker 等及び Rostrup-Nielsen (ジャーナル・オブ・キャタリシス *Journal of Catalysis* 26, 51

～62(1972)と同48、155～165(1977)によつて文献開示されている。しかしこれらの報告は支持体を表面に低い金属粒子付与をもたらす表面積の大きな支持体を対象とした通常の支持金属触媒についての研究に関するものである。

これら報告で彼らは炭素フィラメントにおける炭素単結晶は低い配向度を持ち、その結果機械的強度が弱いと結論している。炭素フィラメントと平衡にあるガス相の測定結果は、フィラメント中の炭素の熱力学的安定性がグラファイトのそれよりかなり低いことを示していると解釈された。これはまたフィラメントの結晶性が低いことを示していると考えられた。

意外なことに、本発明方法でつくつた炭素フィラメントの機械的強度は極めて高い。事実、フィラメントの強度は支持構造体としてアルミナを用いた場合、フィラメントは

つて決める。空間容積の制限を避けるには流動床反応器を用いる。この装置では、支持体上への炭素フィラメントの成長用原料としての炭素源を含有する流動ガスによつて支持体と金属粒子が流動状態で懸濁される。

本発明の方法では、魚骨様構造を持つ生成フィラメントを炭素含有ガスの存在下に約900℃以上の温度にさらすことによつて炭素フィラメント直径のいわゆる2次成長が行なわれうる。フィラメントの外部表面上での2次炭素成長は特有の機械的強度を持つ複合フィラメント構造の原因と思われる。この構造は合板の複合体に幾分似ている。より高温では、長さ方向へのフィラメントの更なる成長は起らず、フィラメントの外面に炭素が析出してフィラメント直径を増大する。フィラメントの望ましい均一直径を維持するにはガス状相へのフィラメントの導入性が反応器内で顕著に変わらない必要がある。この条件は流動床反応器

支持体の完全な崩壊を引き起こしてアルミナ中にて成長した。

特に選択されたエリア電子回折法により、炭素フィラメントが前記した魚骨様構造を形成する対称配列又は積層した結晶質グラファイト層を含むことがわかる。積層グラファイト層の存在、それらの配向及びそれらによりもたらされる機械的強度は当業者の全く熟知しなかつたものである。

本発明の方法において、金属粒子-支持体系上での炭素フィラメントの成長は、崩壊した支持体の残渣を含みかつフィラメントの成長端に金属粒子を示す密なる網目構造の炭素フィラメントをもたらす。フィラメントの成長中反応器は成長するフィラメントのかんりの容積増加に応じうる十分な大きさをもつことが重要である。反応器は適宜の形態のものを用いる。いづれを用いるかは通常得られる炭素フィラメント束の特定の構造特性(長さ、密度等)によ

内では極めて満足のいくものであり、該反応器ではフィラメントのガス相への導入性(アクセシビリティ)が極めてすぐれている。

所望により、本発明で得たフィラメントを化学的又は機械的处理により支持体及び/又は金属粒子から分離しうる。たとえば支持体がシリカ製の場合、アルカリ性溶液に容易に溶解しうる。同様に、金属粒子と支持体の両者を除く必要がある場合は、アルミナ支持体の使用が好ましい。これは酸溶液がアルミナ支持体と金属粒子の両者の溶解をもたらすからである。

本発明の別の態様によれば、分離した炭素フィラメントを(支持体及び/又は金属粒子を伴ない又は伴わず)熔融ポリマー又はモノマー、又はその混合物と組合せ、次いで重合してフィラメント-強化ポリマー複合体をつくることができ。フィラメントが複合体中でランダムに配向し

ている場合は、フィラメント含浸物質はいづれの方向にも強く、特定の方向により高い機械的強度を示すということはない。

一方向への機械的強度を高くしたい場合には本発明の別の方法を用いる。炭素フィラメントを熔融ポリマー又はモノマー、又はその混合物と組合せて後、炭素フィラメントをこの熔融物中に分散させ、かくして得た懸濁物を機械的シエアにかけてポリマー流と平行方向に炭素繊維を配向させる。ついで固化又は重合して固化ポリマー中に炭素フィラメントの配向を固定する。

約200℃から約700℃乃至800℃の温度でつくつたフィラメントは引張りに対するよりも圧縮に対する抵抗がより高い。これらのフィラメントは圧縮に対し高い抵抗性を持つが、高い引張り強度を持つ複合体の製造にも極めて有利に用いる。この場合これらのフィラメントとポリ

こうすることにより、フィラメント中の結晶の再配向が起こり、結晶性が増し且つフィラメントの物理的性質が改善される。

強磁性金属粒子を炭素フィラメントの成長に用いる場合、基体を所望の強さを持つ電界又は磁界に繊維の成長が平行方向に促進させるべく配することにより、これらフィラメントが相互に平行関係にて配向しうる。前記したように、直径の大きいフィラメントを所望のときは、魚骨様構造を持つ比較的薄いフィラメントがガス分子中に容易に入りうる外表面を与え、それによりフィラメントは約900℃から約1000℃という高温、つまりフィラメントが最早長さ方向には成長しない温度にて炭素含有ガスにさらされる。かかる高温での処理の完了後に、さらに温度を約1100℃以上、より好ましくは約1800℃以下にまで上昇する。高温において強磁性が減少し最終的には消失するという事

まり性物質との混合物に、固化前に圧力をかけてより高い引張り強度をもつポリマー複合体を形成しうる。

本発明の別の態様によれば、ニッケル、金属鉄又はその合金等の強磁性粒子が炭素フィラメントの成長用に用いられる。これらの金属粒子はフィラメントの先に位置する。これらの粒子が強磁性であるため、フィラメントは電界及び/又は磁界中で配向しうる。強磁性粒子を端部に持つフィラメント又は熔融ポリマー、モノマー又はその混合物との組合せにおいて強磁性粒子を端部に持つフィラメントを電界及び/又は磁界にさらすと、配向フィラメントが得られる、又は配向フィラメントがポリマーの硬化中に得られ配向フィラメントを有する複合体を生ずる。複合体の場合磁気テープの製造者に公知の適当な方法を用いる。

本発明の別の態様によれば、フィラメントをつくつて後、温度を約1000℃以上約1800℃以下に大巾に上げる。

突から、強磁性粒子が存在するフィラメント端部は低温に保つことが好ましい。

本発明の別の態様によれば、公知の延伸炭素繊維又は本発明のフィラメントを、繊維又はフィラメントの長さ方向でみて、狭い領域で高温にさらし、この狭い温度領域で繊維又はフィラメントをきれいにする。この狭い高温領域は好ましくは高周波発生機を用いてつくられる。この方法はシリコン単結晶の生成と精製用に用いる領域(ゾーン)溶融法に似ている。

本発明方法でつくられる炭素フィラメントは公知の(高性能)炭素フィラメント用のあらゆる目的に用いる。それらのすぐれた機械的及び電気化学的性質から、特に電気化学分野の電極の製造に好ましく用いる。この目的に対しては、所望により電界又は磁界の存在下に、制限された容積にて平坦基体を用いて繊維を成長させることが好まし

い。容積を制限すると生ずるフィラメントの網目構造がより密になる。金属端は次いで酸処理で除去しうる。これは炭素フィラメントが酸系に不溶であることによる。フィラメントが生成して後温度を好ましくは約900℃以上に上げその間炭素含有ガス混合物の雰囲気を維持すると、炭素の析出がフィラメント上で起こり極度に密にして一体（モノリシック）ブロックの黒鉛化した炭素フィラメントが得られる。

#### 例1…シリカ上ニッケル（ニッケル-オン-シリカ）基体

##### 前駆体の製造

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を247.57g及び尿素を1200g 10Lの水に溶かした。次に300 $\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を持つシリカ500gをこの溶液（デグツサ）に懸濁した。この懸濁物をはげしい攪拌下368°Kに加熱し、同温度で24時間保持した。その後溶解したニッケルを実質上完全

の一定レベルになるよう制御した。上記鉄溶液の注入終了後上記鉄を付着したかつ色のアルミナを担体から分離し十分に洗った。この洗浄した物質を393°Kで24時間乾燥した。次にこの乾燥物を直径約1.5mm、厚さ約4mmの錠剤に圧縮した。この錠剤をナイフで0.15mm～0.30mmの粒子に切った。かくして得た粒子1～3gを内径10mmの管状石英反応器中に入れた。この粒子をアルゴン中10%  $\text{H}_2$  の流れに873°Kで少なくとも10時間保つて上記鉄を還元した。 $\text{H}_2$ /アルゴン流に950°Kで少なくとも1時間保持して還元を完了させた。

#### 例3…炭素フィラメントの成長

典型的に炭素含有ガス約1～約10容量%を含むガス混合物を導入することにより炭素フィラメントの成長を行なった。内径10mmでペレット化した触媒約1～約3gを含む石英反応器に上記ガス混合物を供給した。触媒ペレット

に沈着させた。沈着ニッケルを付けた生（グリーン）シリカを液体から分離し十分に洗った。次で、430°Kで24時間乾燥した。乾燥物を次に直径約1.5mm厚さ約4mmの錠剤に圧縮した。この錠剤をナイフで0.15mm～0.3mmの粒子に切った。上記ニッケル付着粒子3gを内径10mmの石英管反応器に入れた。この物質を窒素中10%  $\text{H}_2$  の流れの中で少なくとも72時間723°Kで脱水した。還元度を上げるためニッケル粒子を最終的に $\text{H}_2/\text{N}_2$ 流中に950°Kで1時間保持した。

#### 例2… $\delta$ -アルミナ上鉄基体前駆体の製造

表面積80 $\text{m}^2/\text{g}$ のアルミナ（デグツサC）500gを水3Lに懸濁した。懸濁物の温度を353°Kに上げた。次にソーダ溶液と5Lの水に $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  3615gをとかした溶液を内径2mmのチューブを通して懸濁液中液レベル下に注入した。ソーダ溶液の注入速度をpHが6.0

は約0.15～0.30mmの直径を持っていた。

新たに870°Kで還元したNi 50重量%/ $\text{SiO}_2$  触媒を用いて、フィラメント状炭素と同時に起こるニッケル触媒粒子の挙動を検討した。窒素中10容量%のメタンを含むガス混合物を0.8 $\text{m}^3/\text{秒}$ の流速で石英反応管に導入した。 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ を経て移行することによるニッケル粒子のオストワルド熟成を防ぐため炭素源としてメタンを選んだ。

フィラメント状炭素の成長機構をしらべるため磁化測定を時間函数として行なった。異なる3つの温度、即ち576°K、596°K及び611°Kでの炭素化中磁化測定をした。最初磁化の減少が観察された。第2図に示すように、磁化は最小点を通り徐々に最初の値の70%まで増加した。磁化のこれらの変化は黒鉛質炭素フィラメントの核形成の前の金属カーバイドの生成に付合する。電子マイクロスコ



ビーは 10 nm より大きい直径のニッケル粒子だけがフィラメント成長に係ることを示した。磁化の漸増の観察で、フィラメント状炭素の核形成の後には触媒粒子の炭素含量が炭素化の初期段階の炭素含量よりかなり低いことがわかった。

$\text{CO}/\text{H}_2$  の 0.5 / 1 の比の混合物を用いて同様の実験を行なった。黒鉛質炭素の成長を観察した。フィラメントはそれらの軸に沿った比較的電子透過性のチャンネル (canals) と組織的 (textured) 構造を持っていた。これらフィラメントの先端のニッケル粒子はコーン様の外観を示した。直径 70 nm のフィラメントに対し選択エリア回折実験を行なった。フィラメントは直線的な外観に特長があつた。かかるフィラメントは、1つのよく定められた軸方向を含んでいるので、炭素微構造の分析に特に適していた。クラフタイト層の2つの異なる配向の存在が認められた。これ

ら2つの異なる配向はフィラメント軸の反対側に位置していた。この微構造は第2図に示すようにフィラメント軸に沿う黒鉛基磁平面の魚骨様配層によつて表現しうる。

#### 4. [ 図面の簡単な説明 ]

第1図は磁化を任意単位対時間で示した線図であり、第2図は炭素フィラメントの形態学的特徴を理想化して示す概略図である。

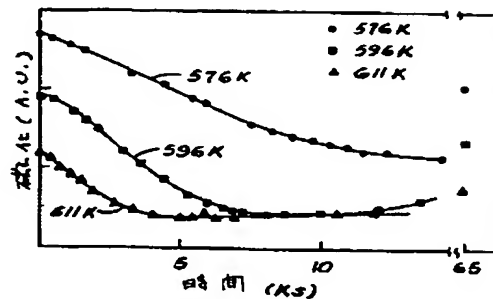


Fig. 1

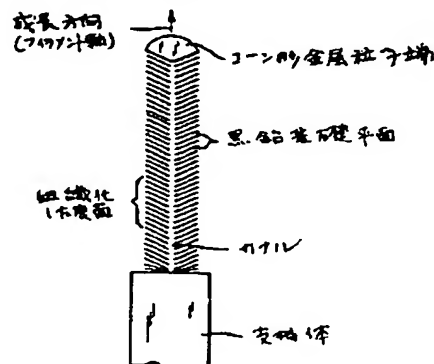


Fig. 2